

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-269306

(43) 公開日 平成8年(1996)10月15日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/02	K K D		C 0 8 L 67/02	K K D
C 0 8 K 3/00	K J Q		C 0 8 K 3/00	K J Q
5/3477	K J Z		5/3477	K J Z
5/523			5/523	
7/02	K K F		7/02	K K F
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-72012

(22) 出願日 平成7年(1995)3月29日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 山本 正規

神奈川県横浜市緑区鴨志田町100番地 三  
菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 岸本 伸太郎

神奈川県横浜市緑区鴨志田町100番地 三  
菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 川井 道生

神奈川県横浜市緑区鴨志田町100番地 三  
菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 ポリエステル樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、難燃性、低発煙性、流動性、耐加水分解性および機械的物性に優れたポリエステル樹脂組成物を提供すること。

【構成】 ポリエステル樹脂100重量部に、成分(A)：リン酸エステル系難燃剤0.1～10重量部、成分(B)：シアヌル酸メラミン0.1～10重量部、成分(C)：強化充填剤0～10重量部が配合されてなり、かつ、成分(A)と成分(B)との合計量が、15重量部以下にされてなるポリエステル樹脂組成物。

【効果】 上記目的が達成される。

1

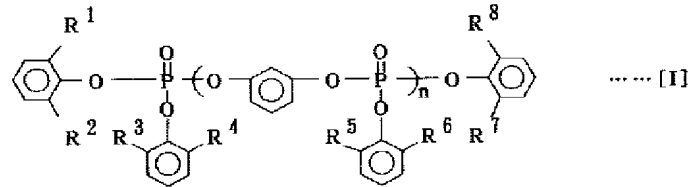
2

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリエステル樹脂 100 重量部に、次の各成分が配合されてなり、かつ、成分 (A) と成分 \*

成分 (A) : 一般式 [I] で表される化合物... 0.1 ~ 10 重量部

## 【化 1】



(式 [I] において、 $R^1 \sim R^8$  は炭素数 6 以下のアルキル基 ※ ※ル基を示し、 $n$  は 1 ~ 10 の整数を示す。)

成分 (B) : シアヌル酸メラミン

... 0.1 ~ 10 重量部

成分 (C) : 強化充填剤

... 0 ~ 10 重量部

【請求項 2】 ポリエステル樹脂がポリブチレンテレフタレートである、請求項 1 に記載のポリエステル樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリエステル樹脂組成物に関するものである。詳しくは、難燃性、低発煙性、流動性、耐加水分解性および機械的性質に優れたポリエステル樹脂組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 最近、自動車部品、電気・電子部品、家庭電器用部品、事務用部品、工業用部品、繊維製品、建築資材、雑貨類等の広い分野に、ポリエステル樹脂が幅広く使用されているが、上記用途において機械的性質は勿論のこと、難燃性を有する材料が要求されるようになってきた。

【0003】 樹脂の難燃剤としては、無機系難燃剤および有機系難燃剤など種々のものが知られており、ポリエステル樹脂を難燃化する目的では、従来、ハロゲン系の有機難燃剤が多く用いられてきた。しかし、ハロゲン系有機難燃剤によって難燃化したポリエステル樹脂は、成形時の熱分解によって発生するハロゲン化水素等で、成形金型等の成形装置を腐食させたりするので、成形装置の保安上の問題がある他、燃焼時に多量の黒煙や有毒なハロゲン含有ガスを発生するので、安全上の問題もある。しかも最近では、ハロゲン化合物の熱分解生成物の中にダイオキシンが含まれているとの報告があり、環境保護の観点から、ハロゲン系有機難燃剤を含むハロゲン化合物の使用が制約される方向にある。

【0004】 このため、ハロゲン系有機難燃剤に代えて、ハロゲン成分を含まない非ハロゲン難燃剤を使用する動きが、急速に普及しつつある。非ハロゲン難燃剤としては、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の含水無機化合物が知られているが、これら非ハロゲン難燃剤によって樹脂を難燃化するには、樹脂に対して相当多量添加する必要がある、得られる成形品の機械的性質

\* (B) との合計量が 15 重量部以下にされてなることを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

が著しく低下するのは避けられない。また、これら含水無機化合物とは別に、特公昭 58-5939 号公報や特公昭 60-33850 号公報に提案されているように、トリアジン環を有する窒素化合物を添加する例も提案されているが、これら提案の方法では、難燃性が十分ではないばかりでなく、製品の靱性を著しく低下させたり、難燃剤の金型への付着（プレートアウト）や、製品表面へのブリードアウトが生ずる、などの多くの欠点がある。

【0005】 一方、特公昭 51-19858 号公報、特公昭 51-39271 号公報、特表平 6-504563 公報等に提案されているように、リン酸エステル系難燃剤を添加する方法もあるが、これら提案の方法は、いずれも難燃性が不十分であるばかりでなく、樹脂組成物の結晶性も大幅に低下させ、成形性を著しく悪化させるという欠点がある。これらの欠点を解決するために、シアヌル酸メラミンとリン酸エステル系難燃剤とを組み合わせる方法も提案されている。例えば、特開平 3-281652 号公報では、リン酸エステルとしてトリフェニルフォスフェートを用いる方法が開示されているが、トリフェニルフォスフェートは成形時のプレートアウトが激しいばかりでなく、成形後に製品の表面にもブリードアウトし、外観不良や接点不良の原因となっている。

【0006】 また、特開平 5-70671 号公報では、リン酸エステルとして、レゾルシノールビス（ジフェニルフォスフェート）または、レゾルシノールビス（ジ-*p*-エチルフェニルフォスフェート）を用いる方法が提示されているが、これらの化合物は耐加水分解性が悪く、製品の耐久性を低下させる原因となっている。他にも、特開平 6-157880 号公報では、リン酸エステルとして、ビスフェノール A ビス（ジフェニルフォスフェート）または、ビスフェノール S ビス（ジフェニルフォスフェート）を用いる方法が開示されているが、これらのリン酸エステルは、常温で液体であるため操作性に劣るばかりでなく、成形後に製品の表面にブリードアウトするという欠点がある。さらに、これら提案の方法で

は、強化充填剤を30重量部以上添加することが必須とされており、これらの充填剤は、製品の靱性や破断伸びを低下させ、同時に、難燃性も低下させるという欠点があった。

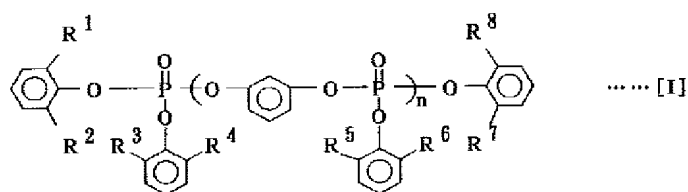
【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、次の諸点にある。

1. 非ハロゲン系難燃剤によって難燃化されたポリエステル樹脂組成物を提供すること
2. 成形加工時の腐食性ガスの発生が少ないばかりでなく、燃焼時の刺激性ガス、腐食性ガス、黒煙の発生を飛\*

成分(A)：一般式[I]で表される化合物…0.1～10重量部

【化2】



(式[I]において、R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は炭素数6以下のアルキル基を示し、nは1～10の整数を示す。)

成分(B)：シアヌル酸メラミン

…0.1～10重量部

成分(C)：強化充填剤

…0～10重量部

【0009】以下、本発明につき詳細に説明する。本発明においてポリエステル樹脂とは、1種の2官能性カルボン酸成分と、少なくとも1種のグリコール成分、またはオキシカルボン酸の重縮合により得られる熱可塑性ポリエステルを意味する。

【0010】熱可塑性ポリエステル製造に使用される2官能性カルボン酸成分の具体例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、P, P'-ジフェニルジカルボン酸、P, P'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン2酸、スベリン酸、アゼライン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸またはこれらのエステル形成性誘導体などが挙げることができ、中でも芳香族ジカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体が好ましく、特にテレフタル酸またはテレフタル酸ジエステルが好ましい。

【0011】グリコール成分の具体例としては、一般式、HO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH、(nは2～20の整数)で表されるα, ω-アルキレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジエーテル、1,4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール、またはこれらのエステル形成性誘導体等を挙げることができる。中でも、エチレングリコール、1,4-ブタンジエーテル等のα, ω-アルキレングリコールが好ましく、特に、1,4-ブタンジエーテルが好ましい。オキシカルボン酸の具体例としては、オキシ安息香酸、4-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、または

\* 躍的に少なくされた難燃化されたポリエステル樹脂組成物を提供すること

3. 機械的性質、耐加水分解性に優れた製品が得られる難燃性ポリエステル樹脂組成物を提供すること

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、請求項1に記載の発明は、ポリエステル樹脂100重量部に、次の各成分が配合されてなり、かつ、成分(A)と成分(B)との合計量が15重量部以下にされるポリエステル樹脂組成物を特徴とする。

これらのエステル形成性誘導体などを挙げることができる。

【0012】熱可塑性ポリエステルは、ポリエステルを形成する全酸成分、または全ジオール成分の70mol%以上が単一成分であれば、共重合体であってもよい。熱可塑性ポリエステルの固有粘度は、0.40以上のものが好ましい。さらに、熱可塑性ポリエステルは、上記のようなポリエステル60重量%以上の量を含み、他の熱可塑性重合体40重量%以下の量を含む混合物であってもよい。

【0013】本発明に係るポリエステル樹脂組成物(以下単に樹脂組成物と言うことがある)の調製用に使われる成分(A)は、前記一般式[I]で表されるリン酸エステル化合物で、樹脂組成物に難燃性を付与する。式[I]において、R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は炭素数6以下のアルキル基を示す。アルキル基の中では炭素数3以下のアルキル基が好ましく、特に好ましいのはメチル基である。また、式[I]においてnは1～10の整数であり、好ましくは3以下、中でも1が好ましい。

【0014】成分(A)の配合量は、ポリエステル樹脂100重量部に対して0.1～10重量部の範囲である。成分(A)の配合量が0.1重量部未満であると難燃性が不十分になり、10重量部を越えると破断伸びや耐加水分解性が低下する。本発明に係る樹脂組成物の調製用に使われる成分(B)は、シアヌル酸メラミンである。このシアヌル酸メラミンは、樹脂組成物に難燃性を付与する。

【0015】成分(B)のシアヌル酸メラミンは、シア

ヌル酸とメラミンの等モル反応物であって、例えば、シアヌル酸の水溶液とメラミンの水溶液とを混合し、90～100℃の温度で攪拌下で反応させ、生成した沈澱を濾過することによって得ることができる。シアヌル酸メラミンは、そのアミノ基または水酸基のうちのいくつか、他の置換基で置換されていてもよい。

【0016】成分(B) (シアヌル酸メラミン) の配合量は、ポリエステル樹脂100重量部に対して0.1～10重量部の範囲である。0.1重量部未満であると難燃性が不十分になり、10重量部を越えると靱性や延性を低下させたり、ブリードアウトやプレートアウトを引き起こしたりする。

【0017】ポリエステル樹脂に対する成分(A)と成分(B)の配合量は、本発明者らの実験によれば、成分(A)と成分(B)の配合量は、一方が少ない場合は上記の通りであるが、ほぼ同等に配合する場合は、ポリエステル樹脂100重量部に対して、成分(A)と成分(B)の合計量を、15重量部以下にする必要があることが分った。両成分の配合量が15重量部を越えると、樹脂組成物から得られる製品の機械的性質が低下するので、好ましくない。なお、両成分の配合量の好ましい範囲は、2～12重量部である。両成分のを配合する場合の成分(A)と成分(B)の配合比率は、特に限定されるものではないが、通常、1:10から10:1、中でも5:10から10:5が好ましい。

【0018】本発明に係る樹脂組成物の調製用に使われる成分(C)は、強化充填剤とは繊維状や粒状、または粉状の有機物、無機物であり、製品を強化したり、増量したりする。繊維状の強化充填剤の例としては、ガラス繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、ボロン繊維、炭素繊維、アラミド繊維等が挙げられる。また粒状または粉状の強化充填剤の例としては、ワラストナイト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、ベントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケート等の珪酸塩、アルミナ、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン等の金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト等の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の硫酸塩、その他、ガラスビーズ、ガラスフレーク、窒化ホウ素、炭化珪素等が挙げられる。

【0019】これら、成分(C)の強化充填剤は、単独でも2種以上の混合物でもよく、必要に応じて、シラン系またはチタン系のカップリング剤等によって、予備処理したものであってもよい。

【0020】これら成分(C)の強化充填剤のポリエステル樹脂に対する配合量は、ポリエステル100重量部に対して10重量部以下とする。10重量部を越えると、樹脂組成物の延性や流動性が低下するばかりでなく、難燃性も著しく低下するので好ましくない。好ましい配合量は0～3重量部であり、とりわけ好ましいのは

0～2重量部の範囲である。

【0021】本発明に係るポリエステル樹脂組成物は、アンチモン化合物や含酸素化合物等の助難燃剤を特に添加しなくとも、目的とする優れた難燃性を発揮する。本発明に係るポリエステル樹脂組成物には、上記3成分のほかに、本発明の目的を阻害しない他の樹脂添加剤を、本発明の目的を阻害しない量で配合することができる。他の樹脂添加剤としては、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、防腐剤、接着促進剤、着色剤、結晶化促進剤、発泡剤、滑剤、殺菌剤、可塑剤、離型剤、増粘剤、防滴剤、衝撃性改良剤、発煙抑制剤などを挙げることができる。

【0022】本発明に係るポリエステル樹脂組成物を調製するには、各成分を所定量秤量し、公知の混合手段により混合すればよい。混合手段としては、例えば、ブレンダーやミキサーなどを用いてドライブレンドする方法、押出機を用いて熔融混合する方法などが挙げられる。通常は、スクリー押出機によって熔融混合し、ストランド状に押し出し、ペレット化する方法によるのがよい。

【0023】本発明に係るポリエステル樹脂組成物は、射出成形法、押出成形法、圧縮成形法、中空成形法、などの種々の成形法で容易に目的の製品を製造することができ、得られる製品は難燃性、機械的性質に優れている。また、本発明に係る樹脂組成物から得られる製品は、長期間使用している時に、昇華物や分解生成物が生じないので、例えば、コネクタ、リレー、スイッチ、センサ、アクチュエータ、マイクロアクチュエータ、マイクロセンサ、コイルボビンなどの電気・電子部品の用途に好適に使用される。

【0024】

【発明の効果】本発明は、次のような特別に有利な効果を奏し、その産業上の利用価値は極めて大である。

1. 本発明に係るポリエステル樹脂組成物は、難燃性に優れ、ハロゲン化合物を含まないので、成形加工時の腐食性ガスの発生が少なく、燃焼時の刺激性ガス、腐食性ガス、黒煙の発生が飛躍的に少ない。

2. 本発明に係るポリエステル樹脂組成物からは、機械的性質、耐加水分解性に優れた製品が得られる。

3. 本発明に係るポリエステル樹脂組成物は、製品の成形時や、製品を長期間使用している時に、昇華物や分解生成物が生じないので、電気・電子部品の接点特性の低下もなく、この用途に好適である。

【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の記載例に限定されるものではない。なお、実施例中「部」は「重量部」を意味する。また、以下の記載例で樹脂組成物の諸性質は、以下の方法で評価した。

【0026】(1) 破断点伸度(%) : ASTM D-6

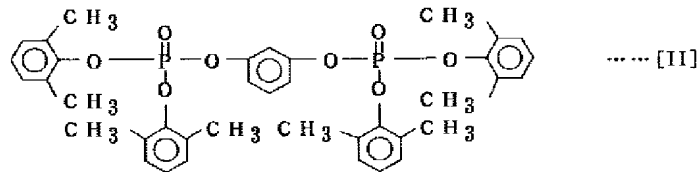
38に準拠して測定した。

(2) 強度保持率(%) : 試験片を120℃の水蒸気に24時間暴露した後、ASTM D-638に準拠して引張試験を行い、次式、即ち、強度保持率(%) = { (水蒸気暴露後の引張強度) / (水蒸気暴露前の引張強度) } × 100、に基づき引張強度の保持率を測定し評価した。この強度保持率が高いほど、耐加水分解性に優れていると言える。

(3) 限界酸素指数(LOI) : ASTM D-2863に準拠して測定した。

(4) 燃焼性試験(UL-94) : アンダーライターズラボラトリーズ(Underwriter's Laboratories Inc.)のUL-94規格垂直燃焼試験によった。

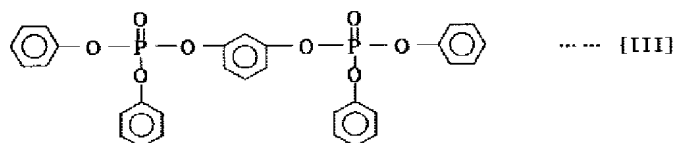
【0027】(5) Tc(ポリエステル樹脂組成物の凝固点) : デュポン社製DSC(TA-2000)を用いて、窒素雰囲気下、サンプル約10mgを16℃/分で260℃まで昇温、その状態で5分間保持した後、降温速度16℃/分で30℃まで降温して測定した。この温度が高いほど、組成物の結晶性、結晶化速度などに影響し、Tcが高いほど結晶性、成形性、離型性などに優れ、ハイサイクル成形が可能で、得られた成形品は、変\*



【0031】[実施例6] 実施例2に記載の例において、ポリブチレンテレフタレート(三菱化学(株)製、固有粘度=0.65)に代え、さらに強化充填剤としてのタルク(林化成(株)製、商品名:ミクロンホワイト)を1部加えてブレンドした。得られたブレンド物を、同例における同様の手順でペレット化した。このペレットから、シリンダー温度280℃、金型温度115℃として、UL94燃焼試験片と限界酸素指数試験片とを成形した。得られたペレット、試験片などにつき、上記(1)~(6)の評価試験を行った。結果を、表-1に示す。

【0032】[比較例1] 実施例1に記載の例において、リン酸エステルとシアヌル酸メラミンを配合しなかった他は、同例における同様の手順でペレット化し、試験片を成形した。得られたペレット、試験片などにつき、上記(1)~(6)の評価試験を行った。結果を、表-1に示す。

【0033】[比較例2] 実施例1に記載の例におい



\*形しにくい。

(6) プレートアウトの有無 : 連続して30個の製品を成形したあと、難燃剤の金型表面への付着状態を目視観察した。

【0028】[実施例1~5] ポリブチレンテレフタレート(三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製、商品名ノバドゥール、固有粘度=0.95)100部に、下記式[II]で表されるリン酸エステル化合物と、シアヌル酸メラミンとを、表-1に示した割合でブレンドした。このブレンド物を、30mmφのベント型二軸押出機を用いて、シリンダー温度を250℃として混練し、ストランドに押し出しペレット化した。

【0029】このペレットから、射出成形機(日本製鋼所(株)製、J28SA型)を用いて、シリンダー温度250℃、金型温度85℃として、UL94燃焼試験片と限界酸素指数試験片とを成形した。得られたペレット、試験片などにつき、上記(1)~(6)の評価試験を行った。結果を、表-1に示す。

【0030】

[化3]

で、[I]式で表されるリン酸エステルとシアヌル酸メラミンの配合量を表-1に記載した量に代えた他は、同例における同様の手順でペレット化し、試験片を成形した。得られたペレット、試験片などにつき、上記(1)~(6)の評価試験を行った。結果を、表-1に示す。

【0034】[比較例3] 実施例2に記載の例において、シアヌル酸メラミンを配合しなかった他は、同例における同様の手順でペレット化し、試験片を成形した。得られたペレット、試験片などにつき、上記(1)~(6)の評価試験を行った。結果を、表-1に示す。

【0035】[比較例4] 実施例2に記載の例において、[I]式で表されるリン酸エステルに代えて、下記構造式[II]で示されるリン酸エステルを配合した他は、同例における同様の手順でペレット化し、試験片を成形した。得られたペレット、試験片などにつき、上記(1)~(6)の評価試験を行った。結果を、表-1に示す。

【0036】

[化4]

【0037】[比較例5] 実施例2に記載の例において、さらに強化充填剤としてのタルク〔林化成(株)製、商品名：ミクロンホワイト〕を30部加えてブレンドし、同例における同様の手順でペレット化し、試験片を成形した。得られたペレット、試験片などにつき、上記(1)～(6)の評価試験を行った。結果を、表-1に示す。

【0038】[比較例6] 実施例3に記載の例におい \*

表-1

項 目 番 号	P B T (部)	P E T (部)	リン酸エステル 化合物 ① (部)	リン酸エステル 化合物 ② (部)	シアマル 樹脂 (部)	タルク (部)	破断点 伸 度 (%)	強 度 保持率 (%)	限界酸素 指数 (LOI)	燃焼性 試験 (UL94)	T c (℃)	プレート アウトの 有 無
実施例 1	100	—	3	—	3	—	63	88	25.0	V-2	203	無
実施例 2	100	—	4	—	4	—	61	85	25.5	V-2	205	無
実施例 3	100	—	5	—	5	—	72	77	26.4	V-2	202	無
実施例 4	100	—	5	—	2	—	85	75	25.9	V-2	200	無
実施例 5	100	—	2	—	5	—	33	89	25.1	V-2	205	無
実施例 6	—	100	4	—	4	1	3.2	31	27.0	V-2	215	無
比較例 1	100	—	—	—	—	—	200以上	97	22.4	HB	189	無
比較例 2	100	—	15	—	15	—	12	11	28.7	V-2	205	有
比較例 3	100	—	5	—	—	—	75	74	23.9	V-2	181	無
比較例 4	100	—	—	4	4	—	120	0	25.3	V-2	200	有
比較例 5	100	—	4	—	4	30	1.8	86	19.2	HB	202	無
比較例 6	100	—	—	—	5	—	9	95	23.0	HB	204	無

【注】P B T = ポリブチレンテレフタレート

リン酸エステル化合物① = 式 [II] で表される化合物

P E T = ポリエチレンテレフタレート

リン酸エステル化合物② = 式 [III] で表される化合物

【0040】表-1より、次のことが明らかである。

(1) 本発明に係るポリエステル樹脂組成物は、ハロゲン化合物を含まないが、難燃性に優れており、製品は機械的性質、耐加水分解性に優れている(実施例1～実施例6参照)。

(2) これに対して、成分(A)と成分(B)とが請求項1の範囲内にも、配合量が請求項1の範囲外である組成物は、機械的性質が著しく低下し、プレートアウトが発生する(比較例2参照)。

(3) また、成分(A)のみを配合し、成分(B)を配合しない組成物は、限界酸素指数(LOI)が低く、かつ、T

30 cも低下する(比較例3参照)。成分(A)を配合せず、成分(B)を配合のみを配合した組成物は、破断点伸度(%)が低く、難燃性も悪い(比較例6参照)。

(4) 成分(A)に代えて式[III]で表されるリン酸エステルを配合した組成物は、強度保持率(5)が極端に低い(比較例4参照)。

(5) 成分(A)と成分(B)とが請求項1の範囲内にも、成分(C)が請求項1の範囲外である組成物は、機械的性質が著しく低く、難燃性も悪い(比較例5参照)。

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 08 L 85/02

識別記号

LSB

庁内整理番号

F I

C 08 L 85/02

技術表示箇所

LSB